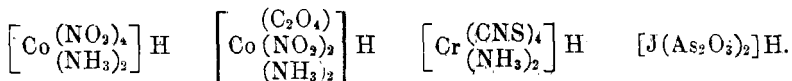


64. Fritz Ephraim und Franz Moser:
Über die Natur der Nebenvalenzen.
(XXIV.¹⁾: Salze mit hohem Ammoniak-Gehalt.

(Eingegangen am 2. Februar 1920.)

F. Ephraim²⁾ hat vor kurzem die Anlagerung von Ammoniak an Salze untersucht, die ein möglichst umfangreiches Anion mit einem möglichst kleinen Kation verbunden in der Voraussicht, daß dabei Ammoniakate von besonders hohem NH_3 -Gehalt entstehen müßten. Er war dabei in der Tat zu Ammoniakaten gekommen, deren Ammoniak-Gehalt die bisher fast stets als Maximalzahl beobachtete Zahl 6 überschritt. Salze zweiwertiger Metalle mit aromatischen Säureresten hatten dabei größtenteils Octammine ergeben. Da es sich bei diesen Untersuchungen fast durchweg um Salze organischer Säuren handelte, so blieb noch der Beweis übrig, daß die Existenz der hohen Ammine nicht an die Gegenwart organischer Reste gebunden ist. Dieser Beweis wird im Folgenden erbracht.

Aus in der erwähnten Abhandlung zitierten Gründen versprochen Salze einbasischer Säuren mit zweiwertigen Metallen den besten Erfolg. Genügende Größe anorganischer Anionen besteht nur bei anionisch komplexen Verbindungen, wobei solche mit derartig festem Komplex auszuwählen waren, daß derselbe durch das Ammoniak keine Spaltung erlitt³⁾. Von den wenigen, zur Verfügung stehenden Verbindungen ergaben bei unserer Untersuchung alle das gewünschte Resultat abnorm hoher Ammoniak-Addition, bei denen sich überhaupt die Darstellung geeigneter wasserfreier Schwermetallsalze durchführen ließ. Die Versuche umfassen bisher die Salze folgender Säuren:



Daß hier die weitere Ammoniak-Anlagerung nicht etwa durch das Anion erfolgte, ergab sich daraus, daß die Alkalisalze dieser Säuren überhaupt kein Ammoniak aufnahmen.

Die Ammoniak-Anlagerung überschritt hier noch die bei den organischen Salzen maximal erreichte Octamminstufe, zum Teil sogar bedeutend, und ging bei den Verbindungen der Chromreihe im Extrem bis zur Verflüssigung der Salze, also bis zur Bildung von Lösungen

¹⁾ XXIII. Abhandl. : B. 52, 957 [1919]. ²⁾ B. 51, 644 [1918].

³⁾ Über die Existenz von Ammoniakaten komplexer Salze vergl. B. 52, 241 [1919].

in flüssigem Ammoniak¹⁾. Die Farbe der hohen Anlagerungsverbindungen unterschied sich nirgends wesentlich von derjenigen der mittleren etwa der Hexamminsalze); das Volumen, das bei der Beladung mit Ammoniak bis zur Hexamminstufe oft enorm aufschwillt, vermehrt sich gleichfalls nicht mehr wesentlich bei weiterer Ammoniak-Anlagerung. Diese vollzieht sich auch unter sehr geringer Wärmetönung. Alles dies spricht dafür, daß erhebliche Änderungen im Affinitätsausgleich der Verbindungen nicht mehr stattfinden. So etwa, wie ein Ion in wäßriger Lösung eine größere Zahl von (Solvat-) Wassermolekülen um sich schaart, als es in Salzform als »Krystallwasser« zu binden vermag, weil es in dem isolierten Zustande, in dem es sich in Lösung befindet, räumlich nicht von Nachbaratomen eingeengt wird und daher seine Valenz-Kraftfelder ungehindert ausbreiten kann, — so versammelt das Ion auch eine größere Anzahl von Neutralteilen um sich, wenn es durch die Gestalt des anderen Salzbestandteiles Spielraum um sich her besitzt. Derartige höchste Anlagerungsverbindungen sind daher in nicht viel höherem Maße als chemische Individuen zu betrachten, als die Solvate oder die festen Adsorptionsverbindungen, die damit durchaus zu vergleichen sind²⁾, jedoch die Kraftfeldreste nur an der Oberfläche betätigen, während im vorliegenden Falle Höhlungen im Krystall gewissermaßen eine Molekular-Porosität veranlassen, die den ganzen Krystall durchdringt.

In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung ist, daß diese hohen Ammoniakate meist beim Erwärmen keinen stufenweisen Abbau zum niederen Ammoniakat zeigen, sondern daß sie, wie feste Lösungen oder Adsorptionsverbindungen dies tun, das Ammoniak mit steigender Temperatur allmählich entweichen lassen. Ob in diesen hohen Ammoniakaten alle Ammoniak-Moleküle gleichartig gebunden sind, wie bei den Hexamminen, wo sie in Oktaeder-Stellung das Zentralatom umstehen, kann vorläufig noch nicht entschieden werden, darf aber vielleicht bezweifelt werden³⁾.

¹⁾ Diese Verflüssigung ist dem Additionsvermögen der CNS-Reste für Ammoniak zu verdanken. Auch Kaliumrhodanid (und -cyanid) zeigt sie bei niederen Temperaturen.

²⁾ Über die Auffassung komplexer Verbindungen wie $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ als Adsorptionsverbindungen, die dem Satz von den konstanten Proportionen nicht folgen, vergl. bereits L. Wöhler, Z. El. Ch. 16, 697 [1910]. Der dort gegebene Zusammenhang zwischen dem kolloiden Charakter der Molybdänsäure und der Adsorption läßt sich nach unserer Anschauung entbehren.

³⁾ Die Oktammine der Erdalkalisalze, denen sich, wie wir fanden, auch solche des Bleies anschließen, sind bezüglich ihrer Konstitution insofern anders zu beurteilen, als in ihnen die bedeutende Anlagerungsfähigkeit für

Dadurch, daß der durch Nebenvalenz gebundene Neutralteil bei ungleichmäßigem Bau von Anion und Kation gewissermaßen Fugen im Krystall ausfüllt, wird der ganze Krystallbau stabilisiert. Die Neutralteile lagern als Packmaterial zwischen den Molekülen, die sich nun zu lückenloseren Gebilden aneinanderlegen lassen, als ohne dieses Packmaterial, nach allen Erfahrungen also auch bessere und größere Krystalle bilden können. Unbewußt hatte man diese Tatsache im Auge, als man von »Krystallwasser« sprach. Die Erfahrung zeigt, daß Körper, die solches Wasser enthalten, nicht nur krystallisiert, sondern meist gut krystallisiert sind. Durch viel Krystallwasser wird die Krystallform selbst komplizierter Verbindungen häufig vereinfacht, oft bis zum regulären System. Auch andere Neutralteile als Wasser beeinflussen die Krystallform soweit, daß isomorphe, oft reguläre Gebilde selbst dann entstehen, wenn die dem Salze zugrunde liegenden Metalle sonst keine chemische Ähnlichkeit besitzen. Erinnt sei hier an die häufig reguläre Gestalt der Salze kompliziertester Heteropolysäuren. Daß durch Einpackung in Neutralteile sonst nicht existenzfähige Verbindungen überhaupt erst erhältlich werden können, hat F. Ephraim¹⁾ bereits früher näher ausgeführt.

Je besser im Krystall positiver und negativer Bestandteil aufeinander passen, um so geringer wird die Tendenz sein, Neutralteile in der erwähnten lockeren Form (Packungsteile) aufzunehmen.

Die Aufnahme von Wasser als Packungsteil vergrößert nun zweifellos die Wasser-Ähnlichkeit eines Salzes, somit seine Mischbarkeit mit Wasser, seine Löslichkeit, und so ist es naheliegend, auch einen der Faktoren, die die Salzlöslichkeit bedingen, im räumlichen Verhältnis von Anion zu Kation zu sehen²⁾. Bedenkt man, daß die Anionen fast stets räumlich bedeutend größer sind als die Kationen, so wird mit weiterer Vergrößerung des Anions auch die Vergrößerung des Kations günstig auf die Schwerlöslichkeit wirken, weil der Größenunterschied der beiden Molekülhälften dadurch ausgeglichen wird. Die größten Kationen bilden nun die Alkalimetalle, und in der Tat

Ammoniak durch das hohe Volumen des Metalls hervorgerufen wird. Ihr Abbau zeigt auch einen anderen Charakter: Sie verlieren auffällig viele Ammoniak-Moleküle bei der gleichen Abbaustufe. $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ z. B. wird bei etwa 12° gleich vollkommen zum ammoniakfreien Salz abgebaut (Joannis, C. r 112, 339 [1891]).

¹⁾ B 51, 645 [1918].

²⁾ Dies bezieht sich nur auf krystallisierte Verbindungen, und ausschalten sind dabei solche schwerlöslichen Körper, die in amorpher Form zur Abscheidung kommen, weil in ihnen eine regelmäßige Lagerung der Moleküle überhaupt nicht vorliegt.

zeigen diese, und vor allem das größte, das Caesium, bei voluminösem Anion (Perchlorat, Chloroplatinat usw.) oft die schwerstlöslichen Salze im Vergleich zu anderen Metallen, während die entsprechenden Salze anderer Metalle erst dann krystallisieren, wenn sich das Kation durch Anlagerung von Neutralteilen (Wasser) räumlich vergrößert hat, aber auch dann nur schwerer, weil durch die Wasseranlagerung das Salz wasser-ähnlicher geworden ist. Eine Folge davon ist, daß von vielen voluminösen Säuren überhaupt nur die Alkalisalze in krystallisierter Form erhalten werden können, vor allem das Caesiumsalz; ferner auch, daß leicht zerfallende voluminöse Säuren, wie z. B. die blaue Perchromsäure, in Form von Salzen aromatischer, also voluminöser Basen am besten stabilisiert werden¹⁾.

Umgekehrt folgt, daß voluminöse Basenreste durch Säurereste von kompaktem, gedrungenem Bau ($[\text{ClO}_4]$, $[\text{PtCl}_6]$, Pikrinsäure) besonders leicht ausgefällt werden, auch wenn ihr »basischer« Charakter nur schwach ist. Bei Verbindungen des »vierwertigen« Sauerstoffs z. B. werden die »basischen« Restvalenzen gerade durch voluminöse Säuren hervorge lockt, weil dieser Sauerstoff meist in voluminösen Basiskernen sitzt, die mit kleinen Anionen im Krystall nur lückenhafte und darum unfeste Gebilde geben könnten. Auf die Stabilitätsverhältnisse von Polyjodiden und Polysulfiden hat F. Ephraim²⁾ schon früher hingewiesen: auch diese verbessern sich mit steigendem Volumen des positiven Radikals, ganz unabhängig von dessen elektrochemischem Charakter, wie denn selbst schwächst positive Alkaloide und sogar das Triphenylmethyljodid noch Polyjodide zu liefern vermögen.

Versuche.

Tetranitrito-diammin-kobalti-Verbindungen (Erdmannsche Salze), $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]\text{Me}^{\text{II}}$.

Die Erdmannschen Salze der zweiwertigen Metalle sind, mit Ausnahme des Bleisalzes, bisher nicht beschrieben worden, offenbar, weil sie sich nicht zur Krystallisation bringen lassen. Auch aus konzentriertesten Lösungen entstehen keine Fällungen, und wenn man die Lösungen einzudampfen versucht, so hinterbleiben amorphe Häute, die auch durch Behandlung mit Alkohol oder Äther nicht in krystallinische Form zu bringen sind.

Dagegen lassen sie sich in Form ihrer Ammoniakate isolieren, die gut krystallisieren und auch schwerer löslich sind. Man versetzt

¹⁾ Wiede, B 30, 2178 [1897].

²⁾ B. 51, 645 [1918].

dazu die konz. Lösung des Ammoniums Salzes mit der konz. Lösung des Schwermetallsalz-Ammoniakates und kühlt ab; man braucht das Schwermetallsalz-Ammoniakat vorher nicht in fester Form darzustellen, sondern kann die Lösung des Schwermetallsalzes mit der auf Hexammin bzw. Tetrammin berechneten Menge von wäßrigem Ammoniak versetzen und diese Lösung zu der des Erdmannschen Salzes fügen.

Die Ammoniak-Bestimmung kann in diesen Salzen nicht durch Destillation mit Natronlauge durchgeführt werden, da die Nitritreste mit dem Ammoniak Stickstoff entwickeln. Ebenso wenig ist eine Stickstoff-Bestimmung auf gasanalytischem Wege mit Bromnatronlauge zulässig; sie gibt zu hohe Resultate, da das entstehende Kobaltihydroxyd die Bromlauge unter Sauerstoff-Entwicklung katalytisch zersetzt. Die Bestimmungen wurden daher durch Verbrennung ausgeführt.

Nickelsalz.

16 g krystallisiertes Nickelnitrat wurden mit 38.5 ccm Ammoniak von der Dichte 0.940 versetzt und darin unter Erwärmen gelöst. Diese Lösung wurde mit einer solchen des Erdmannschen Ammoniums Salzes in äquivalenter Menge versetzt, die in wenig warmem Wasser bereitet war. Dabei fällt ein Niederschlag von braunen, glitzernden Kryställchen aus. Die Flüssigkeit wird rasch in Eis abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und wiederholt mit Eiswasser gewaschen, dann zwei Stunden auf Ton getrocknet und über Nacht auf einem Uhrglas an der Luft liegen gelassen. Er zeigt keinen wesentlichen Geruch nach Ammoniak. Die Ausbeute betrug etwa 88% der Theorie.

1.1688 g Sbst. verloren bei 90° 0.0108 g; ber. für 1 Mol. H_2O : 0.0300 g. Derart getrocknete Substanz wurde zu den folgenden Analysen benutzt.

0.1242 g Sbst.: 37.0 ccm N (11.5°, 719 mm). 1.1012 g Sbst.: 0.4275 g Nickeldimethyl-glyoxim.

$[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2Ni(NH_3)_6$. Ber. N 33.41, Ni 7.77.

Gef. » 33.35, 7.88.

12.34 g entwässerter Substanz addierten bei Zimmertemperatur über Nacht im Ammoniakstrome 0.30 g NH_3 ; ber. für 1 Mol.: 0.30 g. — 4.07 g Sbst. addierten in 8 Stdn. bei Zimmertemperatur 0.08 g NH_3 ; ber. für 1 Mol.: 0.09 g. Die gleiche Substanz addierte in einer Kältemischung über Nacht weitere 0.08 g NH_3 , entsprach also jetzt einem Octammin. Sie besaß bereits unterhalb 0° sehr erheblichen Ammoniakdruck, enthielt aber auch nach dem Erhitzen auf 100° noch mehr als 6 Moleküle Ammoniak. Eine chemische Veränderung des Anions war bei dieser Behandlung mit Ammoniak, wie verschiedene Versuche zeigten, nicht eingetreten.

Kupfersalz.

8.47 g kryst. Kupfersulfat wurden mit der für das Tetrammin berechneten Menge wäßrigen Ammoniaks, nämlich 15.9 ccm von der

Dichte 0.940, unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit einer solchen von 20 g des Erdmannschen Ammoniums Salzes in möglichst wenig warmem Wasser versetzt, wobei sich die Mischung tief dunkel färbte. Sie wurde eine Viertelstunde in Eis gekühlt und dann der ausgefallene, aus olivgrünen, glimmerglänzenden, mikroskopischen Prismen bestehende Niederschlag abgesaugt, dreimal mit Eiswasser gewaschen, darauf einen Tag auf Ton und 5 Tage in dünner Schicht an der Luft auf dem Uhrglase getrocknet. Die Ausbeute betrug 18.5 g. Die Substanz riecht nicht nach Ammoniak.

Die Verbindung erwies sich als Tetrammin, enthielt aber noch etwas mehr als ein Molekül Wasser. Dies sah man sich in Tröpfchenform kondensieren, wenn man das Salz in mäßiger Wärme in einem Ammoniakstrom behandelte.

1.8711 g Subst. verloren bei 70° innerhalb 2 Stdn. 0.0670 g, dann nichts mehr. Ber. für 1 Mol H_2O : 0.049 g. — 2.7454 g Subst. verloren über Calciumchlorid innerhalb 5 Wochen 0.1048 g; ber. für 1 Mol H_2O : 0.070 g.

Die folgenden Analysen wurden mit entwässerter Substanz ausgeführt.

0.1977 g Subst.: 57.8 ccm N (10°, 715 mm). 0.4124 g Subst.: 0.0374 g Cu.
 $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2 Cu(NH_3)_4$. Ber. N 32.67, Cu 9.27.
 Gef. » 32.83, » 9.19.

7.62 g bei 100° entwässerten Salzes addierten bei Zimmertemperatur über Nacht 0.24 g NH_3 . In einer Kältemischung von -20° betrug nach 5 Stdn. die Gesamtzunahme 0.84 g Ber. für 1 Mol. NH_3 : 0.19 g; für 4 Mol. NH_3 : 0.76 g.

Die Ammoniak-Addition führte also wieder wenigstens bis zum Oktammin. Die Substanz entläßt mit steigender Temperatur steigende Mengen von Ammoniak, ist aber auch oberhalb 100° noch bedeutend ammoniakreicher als das als Ausgangsmaterial angewandte Tetrammin, dessen Zusammensetzung erst nicht weit von 130° erreicht wird.

Zinksalz.

Das Salz wurde wie die vorigen aus 18 g des Erdmannschen Ammoniums Salzes, 8.77 g Zinksulfat und 25.03 ccm Ammoniak, Dichte 0.940, bereitet. Es fällt als orangegelber Niederschlag aus, der getrocknet gelb ist, beim Erwärmen dunkler wird, aber beim Abkühlen seine Farbe wiedererhält. Nach Trocknung wie beim Kupfersalz betrug die Ausbeute 16.2 g. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung als lange, dünne Prismen.

Bei 100° verloren 1.8686 g Subst. 0.0258 g; ein Mol. Wasser würde einem Gewicht von 0.0440 g entsprechen.

0.2179 g Sbst.: 64.7 ccm N (12°, 709 mm). — 1.0624 g Sbst.: 0.4259 g CoSO₄. — 0.8074 g Sbst.: 0.1096 g ZnS.

[Co(NO₂)₄(NH₃)₂]₂Zn(NH₃)₅. Ber. N 33.85, Co 16.74, Zn 9.28.

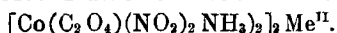
[Co(NO₂)₄(NH₃)₂]₂Zn(NH₃)₄ » » 32.53.

Gef. » 33.17, » 16.72, » 9.10.

Es handelt sich jedenfalls um das Pentammin, in dem ein Teil des Ammoniaks durch Trocknung entfernt oder durch Wasser ersetzt ist.

7.31 g addierten bei Zimmertemperatur in 5 Stdn. nur 0.04 g NH₃, in der Kältemischung im ganzen 0.11 g NH₃; ein Mol. NH₃ hätte 0.17 g verlangt. Es wird hier also nicht einmal das Hexammin erreicht.

Oxalo-dinitrito-diammino-kobalti-verbindungen,



Als Ausgangsmaterial diente das Ammoniumsalz¹⁾. Dessen Lösung gibt zwar, im Gegensatz zu den Salzen der vorigen Gruppe, mit Salzen zweiwertiger Schwermetalle Niederschläge, aber diese erwiesen sich als Metall-Ammonium-Doppelsalze. Bereits Jörgensen hatte den mit Kobaltosalzen entstehenden Niederschlag als ein solches Doppelsalz erkannt, und wir konnten seine Erfahrungen auf die Niederschläge mit anderen Schwermetallsalzen übertragen. Frei von Ammoniumsalz und in fast quantitativer Ausbeute konnten wir dagegen die Verbindungen erhalten, als wir von vornherein in ammoniakalischer Lösung arbeiteten und so die Ammoniakate gewannen. Dabei bedienten wir uns eines Überschusses von Ammoniak, gegen den die Verbindungen ganz beständig sind, ebenso wie sie durch gasförmiges Ammoniak nicht zersetzt werden.

Nickelsalz.

Die kalt gesättigte Lösung des Oxalo-dinitrito-diammino-kobalti-ammoniums wurde mit überschüssigem Ammoniak und dann mit einer Lösung von Nickelchlorid versetzt. Das Salz fällt sofort aus. Es ist orange, getrocknet gelbbraun. Nach dem Trocknen auf Ton, dann auf Papier an der Luft, zeigte es keinen Ammoniakgeruch. Bei 70° verloren 1.0149 g Sbst. nur 0.0315 g Wasser, während ein Mol. 0.0315 g erfordert hätte. Dennoch enthielt sie noch weitere Wassermengen, die einen Teil des Ammoniaks ersetzten und durch Behandeln bei 125° im Ammoniakstrom austreibbar waren. Bei diesem Verfahren änderte sich das Gewicht nicht, da das Wasser durch das fast gleich schwere Ammoniak wieder ersetzt wurde, das Wasser destillierte aber sichtbar ab; vorher hatte die Substanz auch keine ganz befriedigenden Analysenresultate ergeben, z. B. ein Prozent weniger Stickstoff,

¹⁾ Jörgensen, Z. a. Ch. 2, 440 [1892].

als ihr der später ermittelten Formel nach zukam. Zu den folgenden Analysen diente entwässerte und dann bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas behandelte Substanz.

0.2074 g Sbst.: 57.5 ccm N (15°, 710 mm). — 0.5302 g Sbst.: 0.2240 g Nickel-dimethylglyoxim. — 0.5703 g Sbst.: 0.1453 g Nickel + Kobalt.

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_8$. Ber. N 30.25, Ni 7.91, Co 15.88.

Gef. » 30.14, » 8.58, » 16.90.

Der verhältnismäßig seltene Fall, daß Oktammine bei Zimmertemperatur noch beständig sind, wurde gerade bei Nickelsalzen auch sonst schon beobachtet¹⁾. — In der Kältemischung wurden noch sehr erhebliche Ammoniakmengen addiert. 5.10 g des Salzes nahmen über Nacht bei etwa -13° noch 0.23 g Ammoniak auf; ber. für 2 Mol.: 0.23 g. Bei -20° war dann nach weiteren sechs Stunden noch eine Gewichtsvermehrung von 0.15 g eingetreten, im ganzen also eine solche von 0.39 g, während vier Moleküle 0.46 g erfordert hätten.

Kupfersalz.

Eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorid wurde mit einer kalt gesättigten Lösung des Oxalo-dinitrito-diammin-kobalti-ammoniums versetzt. Der sofort ausfallende rote Niederschlag, der unter dem Mikroskop völlig homogen erschien und aus nadeligen Krystallen bestand, wurde abgesaugt, wiederholt mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Er stellte so ein mattrotliches, lockeres Pulver dar, das im Gegensatz zum Nickelsalz beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf, 105° keine wesentlichen Wassermengen abdestillieren ließ, dabei auch sein Gewicht nicht veränderte. Nachdem die Verbindung dann noch eine Weile bei Zimmertemperatur mit Ammoniak behandelt worden war, wurde sie bei -18° dem Ammoniakstrom ausgesetzt. Auch hierbei vermehrte sie ihr Gewicht nicht, auch Farbe und Volumen des Körpers blieben unverändert.

0.2003 g Sbst.: 46.0 ccm N (21°, 709.5 mm). — 0.6510 g Sbst. nach Abrauchen mit H_2SO_4 : 0.0572 g Cu (elektrolytisch); im Filtrat 0.3081 g CoSO_4 .

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{Cu}, 4\text{NH}_3$. Ber. N 24.80, Cu 9.37, Co 17.41.

Gef. » 24.30, » 8.79, » 18.00.

Zinksalz.

Die Darstellung erfolgte wie die des Kupfersalzes, unter Anwendung von Zinksulfat. Die entstehende Verbindung ist leichter löslich als die vorigen, fällt daher erst nach einiger Zeit aus und wird

¹⁾ Z. B. Ephraim, B. 51, 651 [1918].

vorteilhaft erst nach Abkühlung abgesaugt, dann mit Eiswasser und Alkohol gewaschen. Sie ist intensiv rot und besteht aus gleichartigen, länglichen, mikroskopischen Krystallen. Sie verliert beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 105° ziemlich viel Wasser, nach dem Erkaltenlassen im Ammoniakstrom hat sich ihr Ansehen nicht verändert, auch die krystallinische Struktur ist geblieben.

0.2361 g Sbst.: 53.4 ccm N (20°, 709.5 mm).

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{Zn}, 4\text{NH}_3$. Ber. N 24.73. Gef. N 24.00.

Dies Tetrammin zeigte bei niederer Temperatur eine bedeutende Aufnahmefähigkeit für Ammoniak. 5.91 g addierten nämlich bei 20° in 9 Stdn. 0.69 g des Gases; ber. für 5 Mol.: 0.74 g, für 4 Mol.: 0.59 g. Es war also mindestens das Oktammin entstanden. Als sich die Kältemischung über Nacht auf -14.5° erwärmt hatte, betrug die nachträglich aufgenommene Ammoniakmenge genau 4 Moleküle, entsprach also dem Oktammin; als die Verbindung dann 2 Tage lang bei Zimmertemperatur mit aufgesetztem Bunsen-Ventil aufbewahrt war, war die Abspaltung genau bis zu Hexammin vorgeschritten (Mehrgewicht an NH_3 : 0.28 g).

Cadmiumsalsz.

Die Darstellung erfolgte wie die des Kupfersalzes, unter Anwendung von ammoniakalischem Cadmiumsulfat. Die Löslichkeit ist so gering, daß an eine analytische Verwertung dieser Fällungsreaktion gedacht wurde. In dieser Richtung gehende Versuche führten aber nicht zu sehr befriedigenden Resultaten und sollen daher hier übergangen werden. Die hellrote, feinkrystallinische Verbindung gibt beim Erhitzen im Ammoniakstrom ebensowenig Wasser ab, wie das Kupfersalz und addiert auch bei tieferer Temperatur ebensowenig Ammoniak, wie dieses. Cadmium- und Kupfersalz, die beide in der Kälte kein Ammoniak mehr aufnehmen, zeichnen sich vor dem Zink- und Nickelsalz durch besonders große Schwerlöslichkeit und durch den Mangel von den Krystallen beigemischem Wasser aus. Es ist nicht unmöglich, daß die Nichtaufnahme des Ammoniaks einer Verzögerungserscheinung zuzuschreiben ist, wie sie bei der Ammoniakaddition scharf entwässerter Körper von Ephraim wiederholt beobachtet wurde. Mehrtägige Behandlung im Ammoniakstrom vermochte jedoch noch keine Auslösung einer Reaktion hervorzurufen.

Bei allen Stickstoff-Bestimmungen nach Dumas wurde übrigens der Stickstoffgehalt um ein geringes zu niedrig gefunden, zweifellos, weil doch ein kleiner Teil der Ammoniak-Moleküle durch Wasser ersetzt ist. Für die Aufstellung der Formel fallen die kleinen Differenzen außer Betracht.

0.2343 g Sbst.: 44.5 ccm N (20°, 716 mm). — 0.8432 g Sbst.: 0.3681 g CoSO_4 . — 0.4537 g Sbst.: 0.3245 g $\text{CoSO}_4 + \text{CdSO}_4$.

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{Cd}, 4\text{NH}_3$. Ber. N 23.13, Co 16.23, Cd 15.47.
Gef. » 22.64, » 16.61, » 15.02.

Tettrarhodanato-diammino-chromi-verbindungen, $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Me}^{\text{II}}$.

Von Salzen zweiwertiger Metalle kennt man bei dieser Verbindungsklasse bisher nur das Cadmium- und das Quecksilbersalz, die sich durch eine gewisse Schwerlöslichkeit auszeichnen. Aus sehr konz. Lösungen konnten wir auch andere Salze in Form von Niederschlägen erhalten, z. B. das Kupfersalz als gelbbraunen Körper, aber die Ausbeute ist wegen der Leichtlöslichkeit schlecht und durch Eindampfen nicht zu verbessern, da hierbei Zersetzung eintritt. Aus diesem Grunde verbietet sich auch die Anwendung heißer, konz. Lösungen. Wesentlich leichter isolierbar sind aber die Verbindungen, wie wir fanden, in Form ihrer Ammoniakate, die erheblich geringere Löslichkeit besitzen.

Nickelsalz.

Wird eine kalt gesättigte Lösung von $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4$ (Reineckes Salz) mit Nickelchlorid versetzt, so wird keine Reaktion sichtbar. Auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak fällt jedoch sofort das schwerlösliche Nickelamminsalz als hellroter, seidenglänzender Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Analyse wurde er im Trockenschrank bei 100° bis zur Konstanz gebracht, wobei er 3—4 Moleküle Wasser oder Ammoniak abgab und in Tetramminsalz überging.

Zur Bestimmung der Schwermetalle wurde die Verbindung mit konz. Schwefelsäure abgeraucht.

0.3574 g Sbst.: 36.64 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ (Destillation). — 0.7914 g Sbst.: 0.3138 g Nickel-dimethylglyoxim, 0.1625 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$. Ber. NH_3 17.83, Ni 7.69, Cr 13.63.
Gef. » 17.44, » 7.99, » 14.05.

6.18 g der bei 100° getrockneten Substanz addierten bei Zimmertemperatur während 20 Stdn. 0.69 g NH_3 . 0.65 g würden 5 Mol. entsprechen. Es ist also ein Nonammin entstanden. Die hellrote Farbe änderte sich dabei kaum merklich. In einer Kältemischung von -20° zerfließt das Salz im Ammoniakstrom zu einer leuchtend carminroten Masse; die Gewichtsaufnahme ist sehr groß; wenn diese Flüssigkeit nach Erwärmen gerade wieder festgeworden zu sein

scheint, so entspricht das aufgenommene Ammoniak noch etwa 10 Mol., der Gesamtgehalt also deren 14. Bewahrt man diese Masse dann zwei Tage mit aufgesetztem Bunsen-Ventil bei Zimmertemperatur auf, so wird die ursprünglich bei Zimmertemperatur erhaltene Zusammensetzung eines Nonammins wieder erreicht.

Kupfersalz.

Eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Kupfersulfat-Lösung wird mit einer kalt gesättigten Lösung des Erdmannschen Salzes versetzt. Dabei erhält man sofort einen krystallinischen, glänzenden, violetten Niederschlag. Dieser Körper, wahrscheinlich das Tetrammin, verliert an der Luft sehr leicht seine violette Farbe, indem er Ammoniak abgibt und braun wird. Eine zwei Tage über Ätznatron getrocknete, noch violette Probe stand in ihrem Ammoniakgehalt zwischen Triammin und Tetrammin:

0.7704 g Sbst.: 75.90 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂]₂Cu(NH₃)₄. Ber. NH₃ 17.71.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂]₂Cu(NH₃)₃. » » 15.85.

Gef. » 16.74.

Bei 100° färbt sich das Salz sehr schnell braun, indem es zunächst in das Monammin übergeht. Das letzte Ammoniak-Molekül entweicht bei 100° nur langsam. Die Farbe ist dann ziemlich hellbraun.

Nach 2-stündigem Erwärmen auf 100°: 0.2915 g Sbst.: 20.31 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (I). — Nach 3-stündigem Erwärmen: 0.6974 g Sbst.: 47.35 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (II). — Nach 11-stündigem Erwärmen: 0.5426 g Sbst.: 33.49 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (III). 1.0768 g der 11 Stdn. erhitzten Sbst.: 0.0900 g Cu (elektrolytisch). — 0.1288 g gleicher Sbst. mit Na₂O₂ geschmolzen, gelöst, längere Zeit gekocht, mit H₂SO₄ und KJ versetzt, das ausgeschiedene Jod titriert: 10.11 ccm $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂]₂Cu(NH₃)₄. Ber. NH₃ 11.86.

[Cr(CNS)₄(NH₃)₂]₂Cu. » » 9.71, Cu 8.88, Cr 14.86.

Gef. » 11.84 (I), 11.55 (II), » 8.75, » 15.53.
10.49 (III).

Im Ammoniakstrom gibt diese Verbindung Oktammin. 7.53 g des ammoniak-freien Salzes addierten bei Zimmertemperatur über Nacht 1.36 g NH₃, ber. für 8 Mol.: 1.44 g. Die braune Farbe geht dabei wieder in violett über.

Cadmiumsalz.

Diese bereits von Christensen¹⁾ beschriebene Verbindung fällt auch ohne Ammoniak-Zusatz aus der Lösung aus. Sie enthält dann ein

¹⁾ J. pr. [2] 45, 371.

Mol. Wasser, das bei 120° ausgetrieben wurde. 5.97 g des so entwässerten Salzes addierten bereits bei Zimmertemperatur über Nacht 1.22 g NH_3 , während 10 Mol. 1.25 g entsprochen hätten. In einer Kältemischung erreichte die Gewichtszunahme einen noch höheren Wert: 3.68 g addierten bei -20° 1.00 g NH_3 ; ber. für 14 Mol. 1.06 g. Dabei zeigte sich an den Wänden beginnende Verflüssigung, doch wurde keineswegs, wie beim Nickelsalz, die ganze Masse flüssig.

Zinksalz.

Zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von Zinkchlorid wird eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung des Reineckeschen Ammoniums Salzes gesetzt. Der ausfallende rote Niederschlag gleicht vollständig dem entsprechenden Cadmium- und Nickelsalz. Nach 1-tägigem Stehen an der Luft verlor er, bei 100° getrocknet, eine Gewichtsmenge, die zwei Molekülen Wasser oder Ammoniak entsprach. Die so getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

0.2020 g Sbst.: 0.0478 g Cr_2O_3 . — 0.3173 g Sbst.: 0.0404 g ZnO . — 0.5012 g Sbst.: 35.98 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Zn}(\text{NH}_3)$. Ber. NH_3 11.82, Cr 14.46, Zn 9.09.

Gef. » 12.21, » 16.19, » 10.23.

4.08 g der getrockneten Substanz addierten im Ammoniakstrom bei Zimmertemperatur innerhalb 8 Stdn. 0.55 g, ber. für 6 Mol.: 0.58 g. Die Färbung ist dunkler rot geworden, die Substanz hatte sich zu Klumpen zusammengeballt. In Eis-Kochsalz-Kältemischung verwandelte sie sich beim Überleiten von Ammoniak über Nacht völlig in eine dunkel carminrote Flüssigkeit von sehr hohem Ammoniak-Gehalt. Als nach Erwärmung soviel Ammoniak verdampft war, daß die Masse wieder vollkommen fest war, betrug das Mehrgewicht an Ammoniak noch 0.65 g, ber. für 7 NH_3 : 0.68 g. Der Gesamt-Ammoniakgehalt betrug hier also 8 Mol.

Verbindungen von der Formel $[\text{J}(\text{As}_2\text{O}_3)_2]_2\text{Me}^{\text{III}}$.

Verbindungen dieser Zusammensetzung haben kürzlich Weinland und Gruhl²⁾ beschrieben, nachdem bereits seit langer Zeit die entsprechenden Alkalisalze bekannt waren.

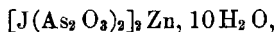
Zinksalz.

Weinland und Gruhl fanden die Zinkverbindung nicht der obigen Formel, sondern der Zusammensetzung $\text{ZnJ}_2, 3\text{As}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ entsprechend, analog einem Verbindungstypus, der bei den Arsen-

¹⁾ Diese Salzklasse wurde von Hrn. cand. phil. Paul Mosimann untersucht.

²⁾ Ar. 255, 467 [1917].

oxyd-Additionsprodukten an Erdalkalijodide auftritt. Unsere Analysen stimmten jedoch mindestens ebenso gut auf die Formel



die analog der von Weinland und Gruhl bei den übrigen Jodiden zweiwertiger Schwermetalle beobachteten ist. Wir fanden ferner, daß das Wasser bei 100° noch nicht völlig austreibbar ist, sondern erst bei merklich höherer Temperatur. Im übrigen bestätigten wir die Resultate von Weinland und Gruhl vollkommen.

In 100 ccm 10-proz. Jodwasserstoffsäure werden 3.8 g Zinkcarbonat gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure angesäuert und $\frac{1}{4}$ Stde. mit überschüssiger arseniger Säure gekocht. Darauf wird abfiltriert und die beim Erkalten ausfallende Salzmasse, die keine Oktaeder von arseniger Säure erkennen ließ, von der Flüssigkeit getrennt. Die Krystallisation setzt sich langsam fort. Nach 1 Stde. wurde ein zweites Mal und nach 24 Stdn. ein drittes Mal filtriert. Die drei Anschüsse wurden jeder für sich analysiert, sie zeigen keine deutlichen Krystalle, sondern nur kugelige, durchsichtige Formen. Sie verlieren die Hälfte des Krystallwassers bei 70–80°, einen weiteren Teil zwischen 110° und 130°, den Rest erst bei 150–160°. Nimmt man die Erhitzung an der Luft vor, so ist der Gewichtsverlust etwa 1% größer, als wenn man die Entwässerung in dem früher¹⁾ beschriebenen Kölbchen unter Durchleiten von Wasserstoffgas vollzieht.

0.1949 g Sbst.: 0.1144 g As_2O_3 (durch Titration mit Jod).	0.1578 g
Sbst.: 0.0892 g As_2O_3 . — 0.1686 g Sbst.: 0.0998 g As_2O_3 .	0.5000 g
Sbst.: 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ - $AgNO_3$. 0.6766 g Sbst.: 0.0414 g Zn. — 0.3668 g	
Sbst.: 0.0522 g H_2O . — 0.8488 g Sbst.: 0.1158 g H_2O . — 0.8095 g Sbst.:	
0.1174 g H_2O . — 7.466 g Sbst.: 1.023 g H_2O . — 7.823 g Sbst.: 1.070 g H_2O .	
$ZnJ_2, 3As_2O_3, 10H_2O$ (Weinland). Ber. As_2O_3 54.4,	Zn 5.98,
$ZnJ_2, 4As_2O_3, 10H_2O$. » » 61.3,	» 5.1,
Gef. » 58.7, 56.5, 59.2, » 6.1.	

Ber. J 23.2, H_2O 16.4.

» 19.65, » 13.9.

Gef. » 19.9, » 14.2, 13.6, 14.5, 13.7, 13.7.

6.44 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur ohne Farbänderung und unter beträchtlichem Aufschwellen 0.60 g NH_3 , entsprechend 6.2 Mol., in der Kältemischung bei — 20° 0.68 g, entsprechend 7.1 Mol. NH_3 . 6.75 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 0.62 g NH_3 , entsprechend 6.1 Mol., bei 20° 0.69 g entsprechend 6.9 Mol. NH_3 .

Mit diesem Ammoniakat wurden in der früher²⁾ beschriebenen Weise Abbauprobe vorgenommen. Sie zeigten, daß der Abbau vom Heptamin zum Hexamin über eine ausgedehnte Reihe fester Lösungen führt, derart, daß bei etwa 70° die Zusammensetzung des Hexamins erreicht ist. Nunmehr beginnt eine zweite Reihe

¹⁾ B. 52, 946 [1919].

²⁾ loc. cit.

fester Lösungen mit wesentlich rascherer Ammoniak-Abgabe, die bei 87° bis zum Tetrammin führt. Dies bleibt bis 200° beständig; es beginnt dann nach Überhitzung auf etwa 210° zu zerfallen und setzt diesen Zerfall bei 200° fort, bis die Formel des Diammins erreicht ist. Wegen des hohen Molekulargewichts der Substanz ist der Prozentsatz für ein Molekül Ammoniak nur gering, wodurch eine Unsicherheit in die Beurteilung der folgenden Zahlen hineingetragen wird; immerhin dürfte der Abbau bis zum Tetrammin über feste Lösungen hin außer Frage stehen. Die Substanz enthielt bei

Temperatur	— 20°	18°	65°	73°	87°	200°
g NH ₃	0.698	0.676	0.629	0.527	0.410	0.207
Mol. NH ₃	6.9	6.7	6.3	5.2	4.1	2.0

Durch Ammoniak-Bestimmung wurde die Diamminformel für den Rückstand bestätigt:

0.6056 g Subst. verbrauchten 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

ZnJ₂, 4As₂O₃, 2NH₃. Ber. NH₃ 2.97. Gef. NH₃ 3.01.

Nickelsalz.

Das Salz wurde gemäß den Angaben von Weinland und Gruhl dargestellt. Es bildet, auf Ton gestrichen, eine glimmerglänzende, hellgrüne Masse, die aus sechsseitigen Blättchen besteht. Beim Entwässern bleibt nicht nur die Form, sondern auch der lebhafte Glanz des Körpers vollkommen erhalten, die Farbe verändert sich schon beim Liegen an der Luft, wohl infolge von Wasserverlust, indem sie etwas mehr ins Braune übergeht. Stellt man die so veränderte Substanz wieder im geschlossenen Gefäß über Wasser, so nimmt sie die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei völligem Entwässern wird sie gelb-goldstichig.

Es gelingt selbst bei 160° im Wasserstoffstrom nicht, sämtliches Wasser auszutreiben. Eine möglichst unverwitterte Substanzprobe ergab folgende Analysenzahlen:

10.952 g Subst.: 0.954 g H₂O. — 0.1680 g Subst.: 0.1028 g As₂O₃. — 0.2081 g Subst.: 0.1270 g As₂O₃. — 0.4946 g Subst.: 7.7 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.4921 g Subst.: 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.6860 g Subst.: 0.1822 g Ni-Dimethylglyoxim.

NiJ₂, 4As₂O₃, 10H₂O.

Ber. Ni 4.6, J 19.77, As₂O₃ 61.6, H₂O 14.0.

Gef. » 5.3, » 19.67, 20.12, » 61.17, 61.03, » 8.71.

Der Wassergehalt wurde also zu niedrig gefunden. Erhitzt man höher als 160°, so entweicht Wasser in der Tat noch in sichtbaren Tropfen, die Substanz zersetzt sich jedoch auch anderweitig, unter Bildung von Joddämpfen. Man muß also damit rechnen und bei der

Ammoniak-Ablagerung in Betracht ziehen, daß in der entwässerten Substanz noch bis zu 5.3% Wasser vorhanden sind. Selbst unter Berücksichtigung dessen ist die Ammoniak-Aufnahme sehr viel höher, als dem reinen Nickeljodid entsprechen würde, das nur 6 Mol. Ammoniak addieren kann.

9.998 g bei 160° entwässerte Substanz addierte im Ammoniakstrom bei Zimmertemperatur 2.612 g, bei — 6° 2.129 g, bei — 20° 2.322 g NH_3 , entsprechend 13.5 bzw. 15.0 bzw. 16.1 Mol. NH_3 . Wären die 0.58 g unausgetriebenes Wasser bei der Behandlung mit Ammoniak in Freiheit gesetzt worden und hätten sie ihrerseits Ammoniak absorbiert, so hätte dessen Menge unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser etwa 0.3–0.4 g betragen können, was etwa 2 Mol. entspricht. Es hätte dann bei Zimmertemperatur die absorbierte Ammoniakmenge immer noch mehr als 10 Mol. betragen, ganz abgesehen davon, daß die Löslichkeit des Ammoniaks im Wasser bei Gegenwart des Ammoniakates aller Voraussicht nach geringer ist als bei Abwesenheit desselben. Merklich feucht wurde die Substanz bei der Behandlung mit Ammoniak nicht.

Daß während des Prozesses eine Bildung von Nickelhexamminjodid, $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, nicht stattfand, geht mit völliger Sicherheit aus der Beobachtung der Abbauprodukte der Verbindung hervor, denn $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ erreicht erst bei 236° Atmosphärendruck.

Das hellgrüne Salz färbte sich bei der Ammoniak-Anlagerung ohne wesentliche Volumvermehrung hellviolett.

Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verlor das Ammoniakat 2 Mol. Ammoniak, dann blieb sein Gewicht bis zu einer Temperatur von 58° fast konstant. Zwischen 58° und 72° wurden, ohne daß ein scharfer Entwicklungspunkt auftrat, 3 Mol. Ammoniak abgegeben, und der Rückstand enthielt deren noch zehn. Nunmehr trat bei 77° andauernde Gasentwicklung ein, die einem Gewichtsverlust von fast 9 Ammoniak-Molekülen entsprach. Dieser Gewichtsverlust ist aber nicht nur auf Rechnung von Ammoniak zu setzen, denn es entwich in Tröpfchen auch noch eine kleine Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers. Nach weiterem Erhitzen bis auf 88° hatte die Substanz so viel an Gewicht verloren, daß sie ebensoviel wog, wie vor der Beladung mit Ammoniak, und nach Erhitzen auf 97° wies sie einen Gewichtsverlust, der 1.2 Mol. Ammoniak entsprach, gegen ihr Gewicht vor der Anlagerung auf. Eine nunmehr vorgenommene Ammoniak-Bestimmung ergab in ihr noch einen Gehalt von 0.0178 g = 1.8 Mol. Ammoniak, so daß also während der Erhitzung 3 Mol. Wasser mit entwichen waren. Diese hätten 5.1% des ursprünglich angewandten Dekahydrates betragen, während in sehr guter Übereinstimmung damit 5.3% in obiger Analyse als durch Defizit ermittelter, durch Erwärmen nicht austreibbarer Wassergehalt gefunden wurde. Die Substanz verliert also zwischen — 18° und Zimmertemperatur 2 Mol. Ammoniak, dann bis 58° fast nichts, sodann zwischen 58 und 72° etwa 3 Mol. und bei 77° 9 Mol. Ammoniak und Wasser. Bei 100° enthält

sie noch 1.8° Mol. Ammoniak, während $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ noch bei 234° 6 Mol. Ammoniak enthält und auch in Kältemischung nicht mehr aufzunehmen vermag. — Die bei obiger Substanz beobachteten Gewichtsvermehrungen durch Ammoniakaufnahme betragen bei

Temperatur . . .	— 20°	18°	58°	66°	72°	77°	90°	99°
Zunahme in g . .	2.23	2.06	2.01	1.50	1.44	1.19	0.01	— 0.17
entspr. Mol. NH_3	16.1	14.2	13.9	10.3	9.9	1.2	0	— 1.2

Von Salzen einbasischer Säuren wurden noch in den Kreis der Untersuchung gezogen die

1. Disulfito-tetrammin-kobaltisalze, $[\text{Co}(\text{SO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Me}$;
2. Eisen-heptanitroso-sulfonsaure Salze, $[\text{Fe}(\text{NO})_7\text{S}_4]\text{Me}$;
3. Dinitroso-thiosulfato-ferrisalze, $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\text{Me}$;
4. Metachlorantimonate, $[\text{SbCl}_6]\text{Me}$.

Von den ersten drei Salzreihen ließen sich geeignete Schwermetallsalze weder in freiem Zustande, noch in Form ihrer Ammoniakate herstellen, so daß von der Untersuchung abgesehen werden mußte. Von der vierten Reihe sind zwar die Schwermetallsalz-Ammoniakate erhältlich, sie zersetzen sich aber bei der Behandlung mit Ammoniakgas in ihre Komponenten, Metallchlorid und Antimonchlorid, die jedes für sich dann mit Ammoniak reagieren. Das von Weinland und Schmid¹⁾ bereits dargestellte Ammoniakat des Kupfersalzes addierte z. B. im Ammoniakstrom bei Zimmertemperatur noch etwa 16 Moleküle Ammoniak, indem es sein Volumen stark vermehrte, bei — 20° addierte es so viel Ammoniak, daß es im ganzen etwa 40 Mol. enthielt. Sehr ähnliche, vielleicht noch etwas höhere Zahlen ergab das Nickelsalz. Nun haben Rosenheim und Jakobsohn²⁾ bereits nachgewiesen, daß das freie Antimonpentachlorid in der Kälte abnorm große Ammoniak-Quantitäten aufzunehmen vermag, und es ist zum mindesten wahrscheinlich, daß dieser Bestandteil des Salzes, nicht aber das zweiwertige Metall, es ist, der für die Ammoniak-Aufnahme verantwortlich ist.

Zum Schluß soll noch bemerkt werden, daß bei der früher³⁾ beobachteten Addition von Ammoniak an Nitroprussiate nicht bloße Additionsprodukte entstehen, sondern daß sich gleichzeitig Übergang in Aminoprussiat, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{4-}$, vollzieht. Aus wäßriger Lösung läßt sich ein tief grünes, aus glänzenden Blättchen bestehendes Kupfersalz-Ammoniakat der Pentacyan-nitroso-ferrisäure erhalten, wenn man die Lösung des Natriumsalzes mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat versetzt. Diese Verbindung verliert an der Luft leicht Ammoniak und wird braun.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Z. a. Ch. 44, 55 [1905]. ²⁾ Z. a. Ch. 50, 307. ³⁾ B. 51, 668 [1918].